

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-211518

(43)Date of publication of application : 02.08.1994

(51)Int.Cl.

C01F 11/18  
B01D 53/34  
C01B 31/20

(21)Application number : 05-005426

(71)Applicant : ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND  
CO LTD

(22)Date of filing : 14.01.1993

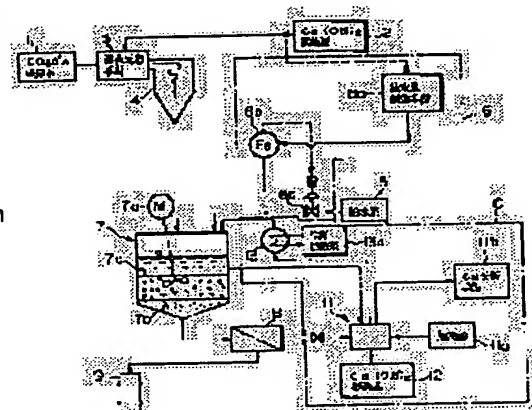
(72)Inventor : HARASHINA HEIHACHI

(54) RECOVERING EQUIPMENT FOR CARBON DIOXIDE

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To improve the availability of carbon dioxide by feeding water of a saturating quantity corresponding to  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  under control to precipitate  $\text{CaCO}_3$  from the mixed material of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and water and recovering a dissolved solution of unreacted  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

**CONSTITUTION:** A gas to be treated made by converting  $^{14}\text{C}$  nuclide into  $\text{CO}_2$  is fed to a mixing reaction means 3 from a gas supply line 1 in pressurized state to allow to react with a powdery  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and then is fed to a cyclone 4 to succeedingly allowing the unreacted  $\text{CO}_2$  to react with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and the formed  $\text{CaCO}_3$  and the powdery  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  are separated. The saturating quantity of water corresponding to the quantity of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  is fed to a precipitation separation vessel 7 in several steps by a water supply control means 6a and simultaneously the powdery and sludge like  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCO}_3$  are fed from the cyclone 4 to precipitate  $\text{CaCO}_3$  and to dissolve  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  into water. The sludge layer 7b is separated into solid matter and liquid with a solid-liquid separator 8 and the solid matter vaporized to condense water by a condenser 13 and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

**3395228**

[Date of registration]

07.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

FTA0401PCT

国際調査報告 6/14

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-211518

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月 2 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 11/18		C 9040-4G		
B 0 1 D 53/34	1 3 5	Z		
C 0 1 B 31/20		B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-5426  
(22)出願日 平成 5 年(1993) 1 月14日

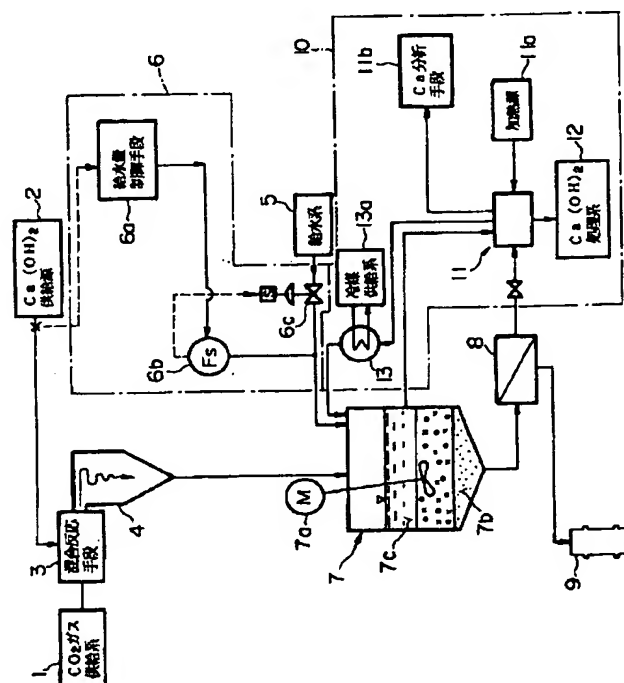
(71)出願人 000000099  
石川島播磨重工業株式会社  
東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号  
(72)発明者 原科 平八  
東京都江東区豊州三丁目 2 番16号 石川島  
播磨重工業株式会社豊洲総合事務所内  
(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 二酸化炭素の回収設備

(57)【要約】

【目的】 二酸化炭素の回収設備に係り、 $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との分離性を高めて、二次廃棄物の発生量を低減する。

【構成】  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量に対応して飽和水量に基づく給水を行なう給水量制御手段と、 $\text{CaCO}_3$  を沈澱させるとともに未反応  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を水に溶解させる沈澱分離槽と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の水溶液を回収する再循環手段とを具備し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{CaCO}_3$  との溶解度の差を利用してこれらを分離する。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\text{CO}_2$  ガスと  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との化学反応により  $\text{CaCO}_3$  を生成させる回収設備であって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  投入量に対する飽和水量の水を注入する給水量制御手段と、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  混和物から  $\text{CaCO}_3$  を沈澱させるとともに未反応  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を水に溶解させる沈澱分離槽と、該沈澱分離槽に接続され  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解液を回収する再循環手段とを具備することを特徴とする二酸化炭素の回収設備。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、二酸化炭素の回収設備に関するものである。

【0002】 二酸化炭素の吸着設備に関して、特開平 4-186199 号公報や特開平 4-186200 号公報の技術が提案されている。これらの技術では、 $\text{CO}_2$  ガスと  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との化学反応によって  $\text{CaCO}_3$  を生成させて、 $^{14}\text{C}$  を吸着固化するようにしている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、 $^{14}\text{C}$  を吸着固化させる場合にあって、供給される  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の全部が  $\text{CO}_2$  ガスと反応して  $\text{CaCO}_3$  となるとは限らず、未反応  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が発生する。この未反応  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が  $\text{CaCO}_3$  とともに固化処理されると、放射性物質の二次廃棄物を増大させてしまうことになる。

## 【0004】

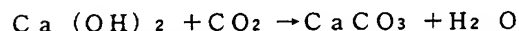
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記課題を有効に解決するもので、 $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との分離性を高めて、二次廃棄物の発生量を低減すること及び  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の有効利用率の向上を図ることを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】  $\text{CO}_2$  ガスと  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との化学反応により  $\text{CaCO}_3$  を生成させる回収設備であって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  投入量に対する飽和水量の水を注入する給水量制御手段と、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  混和物から  $\text{CaCO}_3$  を沈澱させるとともに未反応  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を水に溶解させる沈澱分離槽と、該沈澱分離槽に接続され  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解液を回収する再循環手段とを具備する構成としている。

## 【0006】

【作用】  $\text{CO}_2$  ガスと  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との化学反応によって  $\text{CaCO}_3$  を生成させる際に、水の注入量が  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の投入量に対する飽和水量で管理され、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  混和物が、時間経過とともに



のような化学反応が進行して、 $\text{CO}_2$  ガスが  $\text{CaCO}_3$  中に取り込まれて固化状態に導かれる。余剰の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は水への溶解度の差に基づいて、 $\text{CaCO}_3$  沈澱とともに分離して上澄み状態となり、溶解液として回収

されて再循環される。

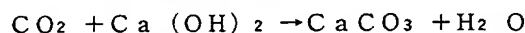
## 【0007】

【実施例】 以下、本発明に係る二酸化炭素の回収設備の一実施例について、図 1 ないし図 3 に基づき説明する。各図において、符号 1 は  $\text{CO}_2$  ガス供給系、2 は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  供給系、3 は混合反応手段、4 はサイクロン、5 は給水手段、6 は給水量制御手段、7 は沈澱分離槽、8 は固液分離器、9 は固定化处理系、10 は再循環手段、11 は濃縮器、12 は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  処理系、13 は凝縮器、14 はオフガス処理系、15 は粉末化手段である。

【0008】 これらの詳細について説明すると、 $\text{CO}_2$  ガス供給系 1 にあっては、 $^{14}\text{C}$  核種を  $\text{CO}_2$  ガスに変換した状態等の枝処理ガスを、加圧状態にして下流に供給するものであり、混合反応手段 3 に接続される。

【0009】 前記  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  供給系 2 にあっては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を粉末化したものを下流に供給するものであり、混合反応手段 3 に接続される。

【0010】 前記混合反応手段 3 にあっては、 $\text{CO}_2$  ガス流に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粉末を重畳させることによって混合流とし、以下の化学反応を生じさせるものであり、サイクロン 4 に接続される。



【0011】 前記サイクロン 4 にあっては、混合反応手段 3 から送り込まれた  $\text{CO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  等の混合流体中の未反応  $\text{CO}_2$  を、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と引き続き反応させるとともに、密度差を利用して固体分の  $\text{CaCO}_3$  及び未反応  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を分離するものであり、沈澱分離槽 7 に接続される。

【0012】 前記給水量制御手段 6 は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  供給系 2、給水手段 5 及び沈澱分離槽 7 の間に介在状態に配されるもので、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  供給系 2 に接続される制御部 6a と、該制御部 6a によって作動させられるフロースイッチ 6b と、該フロースイッチ 6b によって開閉制御される開閉弁 6c とを有している。

【0013】 前記制御部 6a にあっては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の供給重量を検出して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の飽和水量と、前述した化学反応によって生成される水分とに基づいて、必要給水量（例えば供給重量の 30% 程度の給水量）を演算するとともに、その必要給水量を数分の 1 にして少量ずつの給水を複数段階に分けて行なうように設定される。

【0014】 前記沈澱分離槽 7 にあっては、サイクロン 4 の下流に、給水量制御手段 6、固液分離器 8 及び凝縮器 13 に接続状態に配されるもので、サイクロン 4 から送り込まれる固形分である  $\text{CaCO}_3$  及び未反応  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に水を加えて、水に対する溶解度の差を利用して、 $\text{CaCO}_3$  を固体分のまま沈澱させるとともに、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を水に溶解させた状態にするものである。そして、沈澱分離槽 7 には、貯留流体の攪拌を行な

うための攪拌手段7aが配され、攪拌後の沈殿によってスラッジ層7bと液相（溶解液）7cとが形成される。

【0015】前記固液分離器8は、沈殿分離槽7の底部に接続されてスラッジ層7bを回収し、 $\text{CaCO}_3$ 等の固形分と液分とを分離する機能を備えており、固形分が固定化処理系9に送り込まれて、例えばドラム缶詰め等の処分がなされ、液分が再循環手段10に送り出される。

【0016】前記再循環手段10は、濃縮器11、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 処理系12、凝縮器13及び粉末化手段15によって構成される。

【0017】前記濃縮器11は、沈殿分離槽7における液相7c、固液分離器8、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 処理系12及び凝縮器13に接続され、送り込まれた液分等を加熱して蒸気化するための加熱源11aと、液分中の $\text{Ca}$ 量を分析するための $\text{Ca}$ 分析手段11bとを有しており、液分の濃縮によって生じた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等の固形分は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 処理系12に送り込まれて再利用される。

【0018】前記凝縮器13は、沈殿分離槽7と濃縮器11との間に介在状態に配され、冷媒供給系13aから冷却水等の供給を受けて蒸気を液体（水）に凝縮し、凝縮液を沈殿分離槽7に戻して再利用するようにしている。

【0019】前記オフガス処理系14は、図2及び図3に示すように、サイクロン4の上部に接続され、 $\text{CO}_2$ ガスや $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に予め含まれていた空気や、前述の化学反応時に生じたガス等のいわゆるオフガスが送り込まれて、放射性物質の除去等の必要な処理を行なうものである。

【0020】前記混合反応手段3及び粉末化手段15について以下説明を補足する。図2例の粉末化手段15にあつては、サイクロン4の下部と混合反応手段（エジェクタ）3との間に、介在状態にかつ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 供給系2に接続状態に配され、サイクロン4で生成されたスラッジ等を粉末にして、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 供給系2から供給される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末に混合するようにしている。図3例の粉末化手段15にあつては、混合反応手段3の部分に流動槽が適用され、 $\text{CO}_2$ ガス供給系1から供給される $\text{CO}_2$ ガス流によって、粉末化手段15から送り込まれる粉末を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とともに流動化して前述の化学反応を生じさせ、かつ、流動体をサイクロン4に送り込んで分別を行なうようにしている。

【0021】このように構成されている放射化二酸化炭素の吸着設備では、 $\text{CO}_2$ ガス供給系1及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 供給系2の作動によって、混合反応手段3から $\text{CO}_2$ ガス、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒体及び生成 $\text{CaCO}_3$ の混合流体がサイクロン4に送り込まれると、固形分である $\text{CaCO}_3$ 及び未反応 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が遠心力によって分離分割されて、サイクロン4の内周面に集積した状態

となり、この際の攪拌作用によっても前述の化学反応が生じて、 $\text{CO}_2$ ガスの $\text{CaCO}_3$ への取り込みが行なわれる。そして、分別された固形分は、自身の重量によってサイクロン4の底部に次第に集積する。

【0022】給水量制御手段6を作動状態にすると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 供給系2から混合反応手段3へ供給された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の重量の検出信号に基づいて、前述したように、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量に対応する飽和水量が求められるとともに、化学反応によって生成される水分を考慮し、かつ、必要水量を若干上回る給水量（例えば前述した如く $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 重量の30%見当の給水量）が演算され、さらに、給水を複数段階に分けて行なうための第1回目の給水量（例えば $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 重量の15%見当の給水量）が演算される。

【0023】この演算結果に基づいて、給水手段5から沈殿分離槽7への給水がなされ、給水量の変化はフロースイッチ6bによって検出されて、その積算量が第1回目の設定給水量に達すると、フロースイッチ6bの検出信号によって開閉弁6cが閉塞状態とされ、第1回目の給水が停止する。

【0024】給水後は、サイクロン4から粉末及びスラッジ状の $\text{CaCO}_3$ 等の固形分が沈殿分離槽7に供給され、攪拌手段7aの作動によって水との攪拌がなされる。 $\text{CaCO}_3$ 等の固形分が水に溶解する際には発熱を伴うことになるが、固形分の量の調整や、前述のように給水を複数段階に分けることによって対処される。

【0025】攪拌後は、第2回目の給水がなされ、さらに攪拌される。これらの固形分と水との混合によって、未反応状態の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や $\text{CaCO}_3$ 等が水に溶解する。水に対する溶解度は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の方が $\text{CaCO}_3$ より著しく高い（温度によって差があるものの例えば数倍以上である）ために、スラッジ層7bには主として $\text{CaCO}_3$ が集積し、液相7cには主として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解して分離状態となる。なお、水への $\text{CaCO}_3$ の溶解度は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解によって抑制される傾向を生じる。

【0026】したがって、上澄み状態の液相7cにあつては、濃縮器11に移送して蒸発、凝縮によって得られる水分を沈殿分離槽7に戻す再循環を行ない、水分を除去した固形分、主として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ にあつては、固体状態のものを $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 処理系12で回収して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 供給系2からの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 供給ラインに合流させる等の処理がなされる。これらの処理によって、分離沈殿に使用された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の未反応及び水は、繰り返し利用されることになる。

【0027】〔他の実施態様〕本発明に係る二酸化炭素の回収設備にあつては、実施例に代えて次の技術を採用することができる。

- 沈殿分離槽7への給水分割数を任意とすること。
- 沈殿分離槽7への給水及び固形分の供給を、発熱量

が許容される範囲で少量ずつ連続的に行なうこと。

【0028】

【発明の効果】本発明に係る二酸化炭素の回収設備によれば、以下の効果を奏する。

(1)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量に対応して飽和水量に基づく給水がなされて、沈澱分離槽において主として固形分である  $\text{CaCO}_3$  と未反応の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の水溶液とを分離させるものであるから、未反応  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の大部分を液状態で回収して再利用することができる。

(2) 沈澱分離槽から  $\text{CaCO}_3$  をスラッジ状態で回収することにより、 $\text{CaCO}_3$  を固体として回収処分することが容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る二酸化炭素の回収設備の一実施例を示す配管系統図である。

【図2】図1の混合反応手段の例を示す配管系統図である。

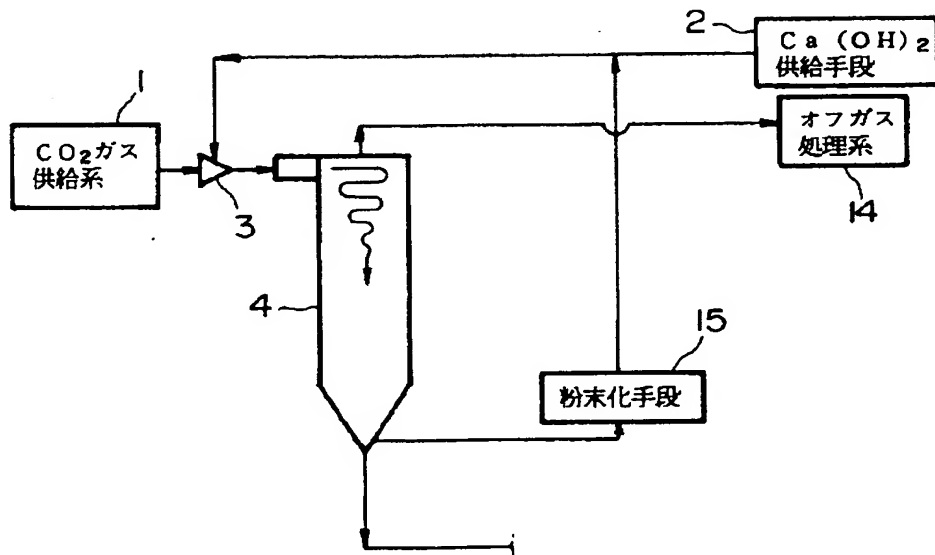
【図3】図2の他の例を示す配管系統図である。

【符号の説明】

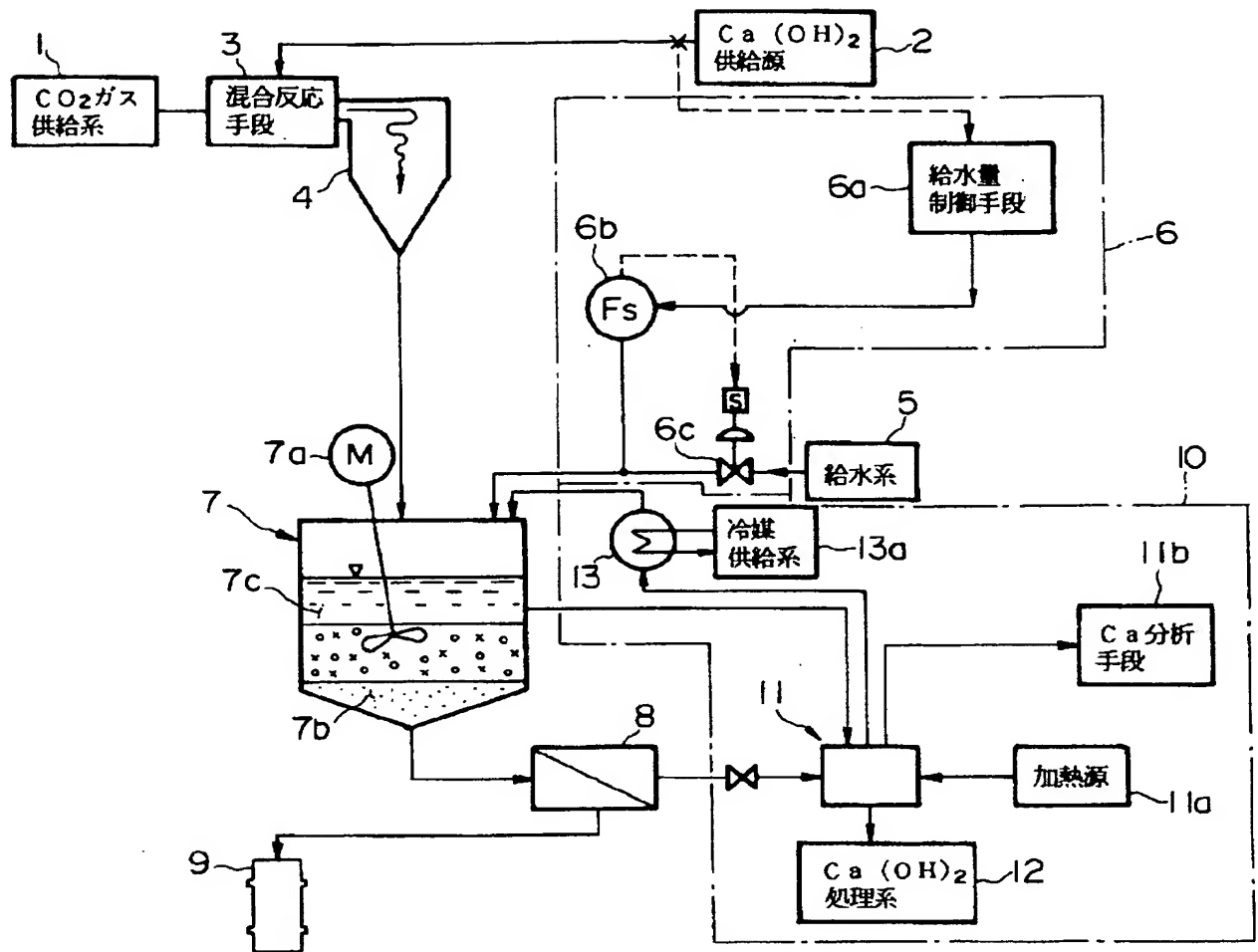
- 1  $\text{CO}_2$  ガス供給系
- 2  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  供給系
- 3 混合反応手段

- 4 サイクロン
- 5 給水手段
- 6 給水量制御手段
- 6a 制御部
- 6b フローススイッチ
- 6c 開閉弁
- 7 沈澱分離槽
- 7a 攪拌手段
- 7b スラッジ
- 7c 液相（溶解液）
- 8 固液分離器
- 9 固定化处理系
- 10 再循環手段
- 11 濃縮器
- 11a 加熱源
- 11b  $\text{Ca}$  分析手段
- 12  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  処理系
- 13 凝縮器
- 13a 冷媒供給系
- 14 オフガス処理系
- 15 粉末化手段

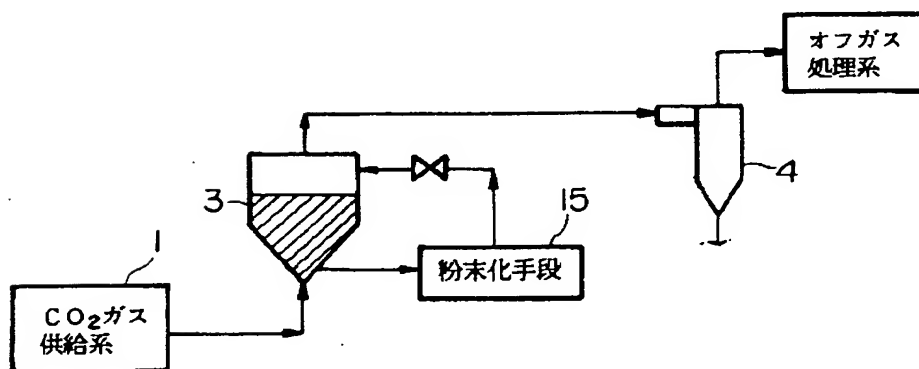
【図2】



【図1】



【図3】



BEST AVAILABLE COPY